



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06172738 A**(43) Date of publication of application: **21.06.94**

(51) Int. Cl.

**C09J183/04**  
**C08K 5/54**  
**C08L 83/04**

(21) Application number: **04352679**(22) Date of filing: **10.12.92**(71) Applicant: **SHIN ETSU CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **FUJIKI HIRONAO**  
**SHIYUDOU SHIGEKI**  
**MATSUDA AKIRA**

(54) **ADHESIVE SILICONE RUBBER COMPOSITION**

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&amp;Japio

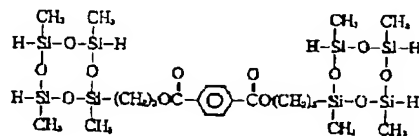
(57) Abstract:

**A-(D-B)<sub>x</sub>-D-A**

**PURPOSE:** To obtain an addition-reaction-curable adhesive silicone rubber compsn. which is excellent in adhesion to an org. resin but does not adhere to metal by incorporating a specific compd. having a hydrogen atom directly bonded to a silicon atom into the compsn.

**C-(B-D)<sub>x</sub>-B-C**

**CONSTITUTION:** This addition-reaction-curable adhesive silicone rubber compsn. is obtd. by incorporating a compd. of formula I, II, or III (e.g. a compd. of formula IV) into the compsn. In those formulae, A and B are each a silane or siloxane linkage having at least one hydrogen atom directly bonded to a silicon atom and optionally having an optionally substd. 1-8C monovalent hydrocarbon group provided A is monovalent and B is divalent; C and D are each a linkage having an optionally substd. arylene group, O, CO, COO, etc., and optionally having an alkyl or alkylene group provided C is monovalent and D is divalent; E is a linkage similar to C provided it has the number of atoms except H and halogen of 8 or higher and it is monovalent; and (x) is 0 or a positive number).

**A-E****IV**

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-172738

(43) 公開日 平成6年(1994)6月21日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 183/04	J G F	8319-4 J		
C 0 8 K 5/54				
C 0 8 L 83/04	L R U	8319-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願平4-352679	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成4年(1992)12月10日	(72) 発明者	藤木 弘直 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
		(72) 発明者	首藤 重揮 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
		(74) 代理人	弁理士 小島 隆司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着性シリコンゴム組成物

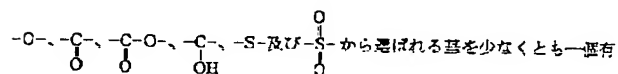
(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 一般式 I, II 及び III から選ばれる少なくとも一つの化合物を含有する付加反応硬化型の接着性シリコンゴム組成物。

A - (D - B) <sub>x</sub> - D - A ... (I)C - (B - D) <sub>x</sub> - B - C ... (II)

A - E ... (III)

(但し、A, B は、それぞれ珪素原子に直結した水素原子を少なくとも一個有し、他に置換基がある場合、該他の置換基が炭素数 1 ~ 8 の置換もしくは非置換の一価炭化水素基であるシラン又はシロキサン結合を示し、A は一価の基、B は二価の基である。C, D はそれぞれ置換もしくは非置換のアリーレン基、



し、他に基がある場合、該基はアルキル基及び／又はアルキレン基である結合を示し、C は一価の基、D は二価の基である。E は、C と同様の結合を示すが、E 中の水素原子及びハロゲン原子以外の合計数が 8 以上である一

価の基である。x は 0 又は正数である。)

【効果】 本発明の接着性シリコンゴム組成物は、有機樹脂に対し優れた接着性を有しながら、金属に対しては接着し難く、このため金型を用いてシリコンゴムと有機樹脂との一体複合体を製造する場合などに有効である。

1

2

【特許請求の範囲】

\*加反応硬化型の接着性シリコンゴム組成物。

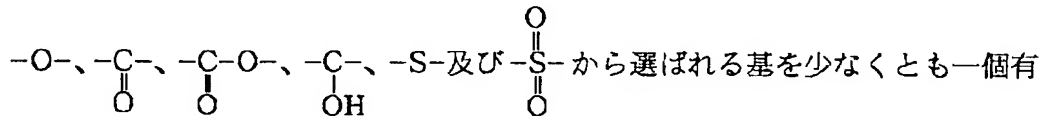
【請求項1】 下記一般式(Ⅰ)、(ⅠⅠ)及び(ⅠⅡ)

【化1】

1) から選ばれる少なくとも一つの化合物を含有する付\*



(但し、A、Bは、それぞれ珪素原子に直結した水素原子を少なくとも一個有し、他に置換基がある場合、該他の置換基が炭素数1～8の置換もしくは非置換の一価炭化水素基であるシラン又はシロキサン結合を示し、Aは一価の基、Bは二価の基である。C、Dは、それぞれ置換もしくは非置換のアリーレン基、



し、他に基がある場合、該基はアルキル基及び／又はアルキレン基である結合を示し、Cは一価の基、Dは二価の基である。Eは、Cと同様の結合を示すが、E中の水素原子及びハロゲン原子以外の原子の合計数が8以上である一価の基である。xは0又は正数である。)

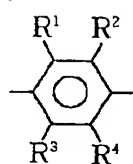
【請求項2】 上記C、D、Eの結合が下記式(1)～(10)から選ばれる少なくとも一個の基を含む請求項

1の組成物。

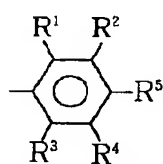
【化2】

3

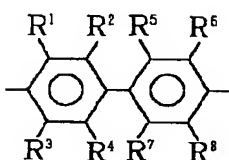
4



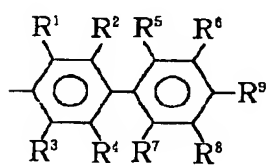
... (1)



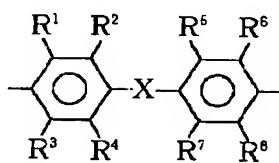
... (2)



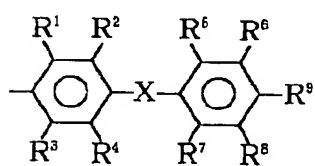
... (3)



... (4)



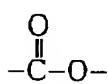
... (5)



... (6)



... (7)



... (8)



... (9)



... (10)

〔但し、式中 $R^1 \sim R^9$ は互に同一又は異種の水素原子、ハロゲン原子、水酸基、置換又は非置換の一価炭化水素基、アルコキシ基から選ばれる一価の基である。

Xは、 $\begin{array}{c} R^{10} \\ | \\ -C- \\ | \\ R^{11} \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} O \\ || \\ -S- \\ || \\ O \end{array}$ 、 $-S-$ 、 $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C- \\ || \\ O \end{array}$ 、 $-O-$ 、 $-(CH_2)_a-$ 及び $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-O- \\ || \\ O \end{array}$ から選ばれる二価

の基 ( $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は互に同一又は異種の水素原子、ハロゲン原子、置換又は非置換の一価炭化水素基から選ばれる一価の基又は $R^{10}$ と $R^{11}$ とが結合して炭素環

又は複素環を形成する基、 $a$ は2以上の整数を示す) である。]

【請求項3】 (d) 成分が接着対象有機樹脂上での接触角が $70^\circ$ 以下のものである請求項1又は2記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機樹脂との接着性に優れた接着性シリコンゴム組成物に関し、更に詳述すると、有機樹脂に対して優れた接着性を有しながら、金属に対しては接着性を示さない特異な接着性シリコン

20

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、付加硬化型シリコンゴムと有機樹脂を接着させる方法は数多く提案されている。例えば、成形樹脂表面にプライマーを塗布し、その上から未硬化シリコンゴム材料を塗布し、これを硬化させて接着する方法や自己接着性シリコンゴム材料を成形樹脂の上から硬化させる方法が知られている。この自己接着性シリコンゴム材料については特にその接着成分についての提案が数多くなされている。

30

【0003】また、有機樹脂に珪素原子に直結した水素原子を30モル%以上含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンを添加し、付加硬化型シリコンゴム組成物と接着させる方法(特公平2-343111)、有機樹脂へのシリコンゴムの物理的な嵌合方法による一体化(特公昭63-45292)、脂肪族不飽和基と珪素原子結合加水分解性基を有する化合物をグラフトしたオレフィン樹脂にシリコンゴム組成物を接着一体化させる方法(特開昭63-183843)、更に本発明者らが先に提案したように不飽和基及び珪素原子に直結した水素原子を含有する化合物を添加した熱可塑樹脂とシリコンゴム組成物とを接着一体化する方法等も提案されている。

40

【0004】しかしながら、プライマーを用いて接着させる方法は、いったん成形した樹脂成形物を金型等より取り出しプライマーを塗布するという手間がかかる。また、自己接着性シリコンゴム材料を成形樹脂に塗布して硬化させる方法は、金型などを用いて樹脂及びシリコ

50

ンゴムとの一体化物を形成する場合には、シリコンゴム自身が金型に接着するという大きい難点がある。

【0005】一方、樹脂成形物に対して塗布硬化させる場合には使用上問題はないが、自己接着性の付加硬化型シリコンゴム材料は、多くの汎用樹脂のうちの幾つか、例えばABS、PPO、PPS、ポリカーボネート、アクリル、PE、PP、テフロン等への樹脂には一体成形物として使用する条件下では十分な接着力を有するものとはなっていない。

【0006】更に、上記提案のうち、オルガノハイドロジェンポリシロキサンをオレフィン樹脂に添加する方法は、シロキサンの添加により樹脂自体の特性に変化を生じ、樹脂本来の特性を得ることが困難となる場合がある。また、物理的な嵌合により一体化させる方法は、物理的な力により嵌合がはずれるというおそれがあり、脂肪族不飽和基と珪素原子結合加水分解性基を有する化合物をグラフトしたオレフィン樹脂を用いる方法は、付加硬化型シリコンゴムの一体化にはプライマーが必要であるという難点を有している。

【0007】しかしながら、近年シリコンゴムの耐候性、耐熱性、清潔さ、ゴム弾性等の種々の特性から有機樹脂とシリコンゴムとを短時間の硬化条件で一体成形するという需要が高まってきており、このため有機樹脂との接着に有効なシリコンゴム組成物が望まれている。

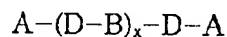
【0008】本発明は上記要望に応えるためになされたもので、その目的は有機樹脂、特に熱可塑性樹脂に対して短時間の硬化条件で十分良く接着し、しかもシリコンゴム自身は成形金型等の金属製シリコンゴム成形枠から十分な実用性を持って剥離する新規なシリコンゴム組成物を提案することにある。

【0009】

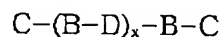
【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、接着性付与成分として下記一般式(I)、(II)及び(III)から選ばれる少なくとも一つの化合物を付加反応硬化型シリコンゴム組成物に配合した場合、有機樹脂、特に熱可塑性樹脂に対して実用上十分な接着性を有しながら

ら、金属に対しては接着し難いシリコンゴム組成物が得られることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0010】以下、本発明につき更に詳述すると、本発明は、下記一般式(I)、(II)及び(III)から\*



… (I)

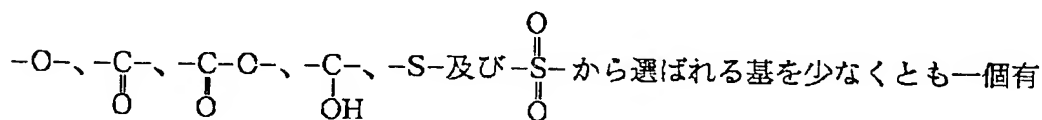


… (II)



… (III)

(但し、A、Bは、それぞれ珪素原子に直結した水素原子を少なくとも一個有し、他に置換基がある場合、該他の置換基が炭素数1～8の置換もしくは非置換の一価炭化水素基であるシラン又はシロキサン結合を示し、Aは一価の基、Bは二価の基である。C、Dは、それぞれ置換もしくは非置換のアリーレン基、



し、他に基がある場合、該基はアルキル基及び／又はアルキレン基である結合を示し、Cは一価の基、Dは二価の基である。Eは、Cと同様の結合を示すが、E中の水素原子及びハロゲン原子以外の原子の合計数が8以上である一価の基である。xは0又は正数である。)

【0012】この(a)成分は本発明の本質をなす成分である。この化合物の最低必要な特性は、分子中に珪素原子に直結した水素原子を少なくとも1個含有し、しかも接着対象となる有機樹脂への親和性を向上させることである。接着対象物である有機樹脂とシリコンゴムそのものを結合させるという観点から言えば、珪素原子に直結した水素原子を2個以上有することが更に好ましい。

【0013】しかしながら、有機樹脂との接着はこれだけでは達成できず、接着対象物との(a)成分には所謂相性が存在する。即ち、有機樹脂との反応性の観点から接触角が大きな影響を有している。従って、この(a)成分は接着対象となる有機樹脂によってその成分が変化する。接着対象となる有機樹脂は、通常炭素、酸素、窒素、硫黄の各原子で構成されている場合が多く、この有機樹脂との親和性を向上させるために、本発明における(a)成分はシラン又はシロキサン結合(上記A、Bの結合)以外に上記C、D、Eの結合を有することが不可欠である。

【0014】更に言えば、(a)成分は、実際の接着条件下では熔融状態であることが好ましく、その状態で接着対象樹脂上での接触角が70°以下のものが本発明の

\*選ばれる少なくとも一つの化合物((a)成分、接着性付与成分)を含有する付加反応硬化型の接着性シリコンゴム組成物を提供する。

【0011】

【化4】

目的を達成するためには好ましい化合物である。この接触角の測定は、通常シリコンゴムを硬化させる時の温度が最適とされるが、通常常温(25℃)での測定でよい。しかしながら、この(a)成分が常温で固体もしくはワックス状である場合には、熔融状態での接触角を測定する必要がある。

【0015】このような本発明の(a)成分の概念を更に明確化するために、本発明者が意図する概念を以下に述べるが、このことによって本発明が限定されるものではない。即ち、本発明者らは、①熱可塑性樹脂と接着させ得る要因、即ち硬化したシリコンゴムと熱可塑性樹脂との間に発生する凝集力の大きいファクターとしてヒドロシリル基( $\equiv SiH$ )が有効であることを見出した。樹脂との間でヒドロシリル化反応を起こしているのか、或いは加水分解によってシラノール( $\equiv SiOH$ )を生じ、これが接着の二次凝集力として作用しているかは定かではないが、實際上 $\equiv SiH$ 基は接着に大きく寄与している。②もう一つの接着性の大きい要因は、熱可塑性樹脂との相互作用である。この(a)成分のある部分(C、D、Eの結合)が接着対象樹脂と非常に相溶性のある分子部分を有することが、(a)成分全体を接着対象である熱可塑性樹脂との凝集力の発生する距離へと

近づけているであろうと想定される。従って、本発明において、この(a)成分が付加反応硬化型シリコーンゴム組成物に通常硬化剤として使用されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンに一般的には含まれないのはこの理由による。即ち、この硬化剤として用いられるオルガノハイドロジェンポリシロキサンは周知のように表面張力の小さい化合物であり、従って、樹脂表面への接触角は $70^\circ$ より低い、本発明の目的とする接着性は発現しない。このことはシロキサン結合以外に有機樹脂への親和性を持たせる基が必要なことを示している。即ち、本発明の(a)成分の構造中、ヒドロシリル基は樹脂との凝集力発現官能基として、またシロキサン結合以外のC、D、Eの結合が樹脂との凝集力発現領域まで(a)成分を近づける役割を担うと推定している。このためには、この部分の構造は、接着させる対象樹脂と構造の似通ったものがよく、上記接触角はその指標の一つである。

【0016】ここで、この(a)成分が窒素原子を含有する場合、窒素原子により分子の極性が高くなることが予想されるが、実際には樹脂への接着においては非常に有効であるにも拘らず、金属への接着も促進されることから、本発明の(a)成分としては不適當である。また、単に樹脂に接着するという目的のためには、通常従来より提案されている接着性付与成分の多くがこれに該当する。これらの化合物としては、一分子中に珪素原子に直結した水素原子とアルコキシシリル基、グリシジル

基、酸無水物基の1種以上とを併有している化合物が一般的である。これらの化合物もある種の熱可塑樹脂の接着には有効である。更に、接着対象樹脂に不飽和基を変性或いは添加混合することにより導入することによって、その接着信頼性は向上することが確認されたが、これらの接着性付与成分は本発明の主旨と異なり、金属に対しても十分な接着性を発現してしまうという難点がある。

【0017】それ故、本発明における(a)成分として好適な化合物としては、金型に接着させないために、上記例示のような接着性官能基、例えばトリアルコキシシリル基やグリシジル基、酸無水物基等の基を有さないことが好ましい。しかし、上記のような基を有していても、置換基や周りの基の立体的な拘束や電子的な作用により十分その反応性が抑えられている場合にはその限りではない。

【0018】従って、以上の点から、(a)成分は一分子中にSiH基を1個以上、より好ましくは2個以上有するA、Bの結合と、C、D、Eの結合を有する上記式(I)、(II)、(III)の化合物とする必要がある。

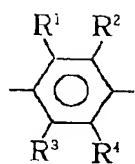
【0019】この場合、C、D、Eの結合は、下記式(1)～(10)から選ばれる少なくとも一個の基を含むものであることが好ましい。

【0020】

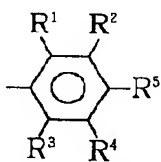
【化5】

11

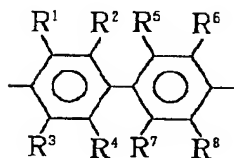
12



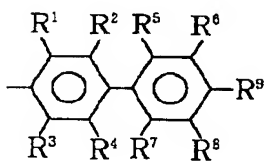
... (1)



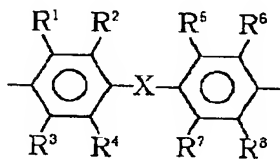
... (2)



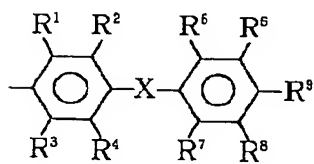
... (3)



... (4)



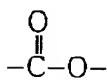
... (5)



... (6)



... (7)



... (8)



... (9)



... (10)



13

14

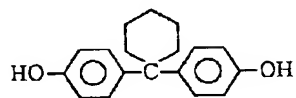
[但し、式中 $R^1 \sim R^9$ は互に同一又は異種の水素原子、ハロゲン原子、水酸基、置換又は非置換の一価炭化水素基、アルコキシ基から選ばれる一価の基である。

Xは、 $\begin{array}{c} R^{10} \\ | \\ -C- \\ | \\ R^{11} \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} O \\ || \\ -S- \\ || \\ O \end{array}$ 、 $-S-$ 、 $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C- \\ || \\ O \end{array}$ 、 $-O-$ 、 $-(CH_2)_a-$ 及び $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-O- \\ || \\ O \end{array}$ から選ばれる二価

の基 ( $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は互に同一又は異種の水素原子、ハロゲン原子、置換又は非置換の一価炭化水素基から選ばれる一価の基又は $R^{10}$ と $R^{11}$ とが結合して炭素環

又は複素環を形成する基、 $a$ は2以上の整数を示す) である。]

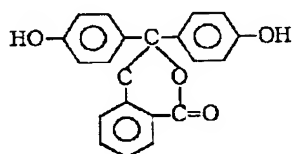
【0022】なお、 $R^1 \sim R^{11}$ の一価炭化水素基として \* れる。  
は、後述するRと同様のものが挙げられ、 $R^{10}$ と $R^{11}$ と  
が結合した炭素環、複素環としては下記のものが挙げら\*



このような(a)成分としては、下記の化合物が例示される。

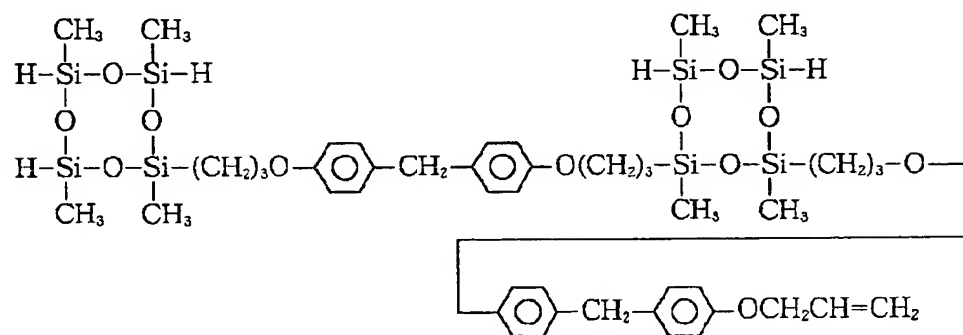
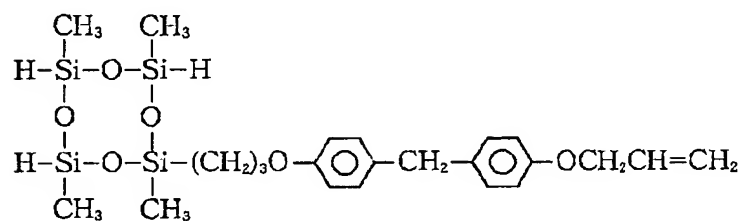
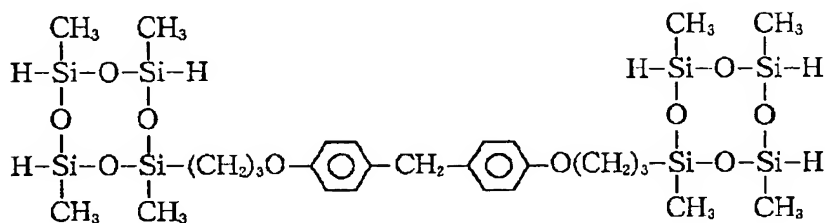
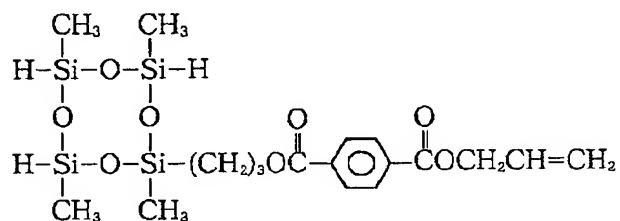
【0023】

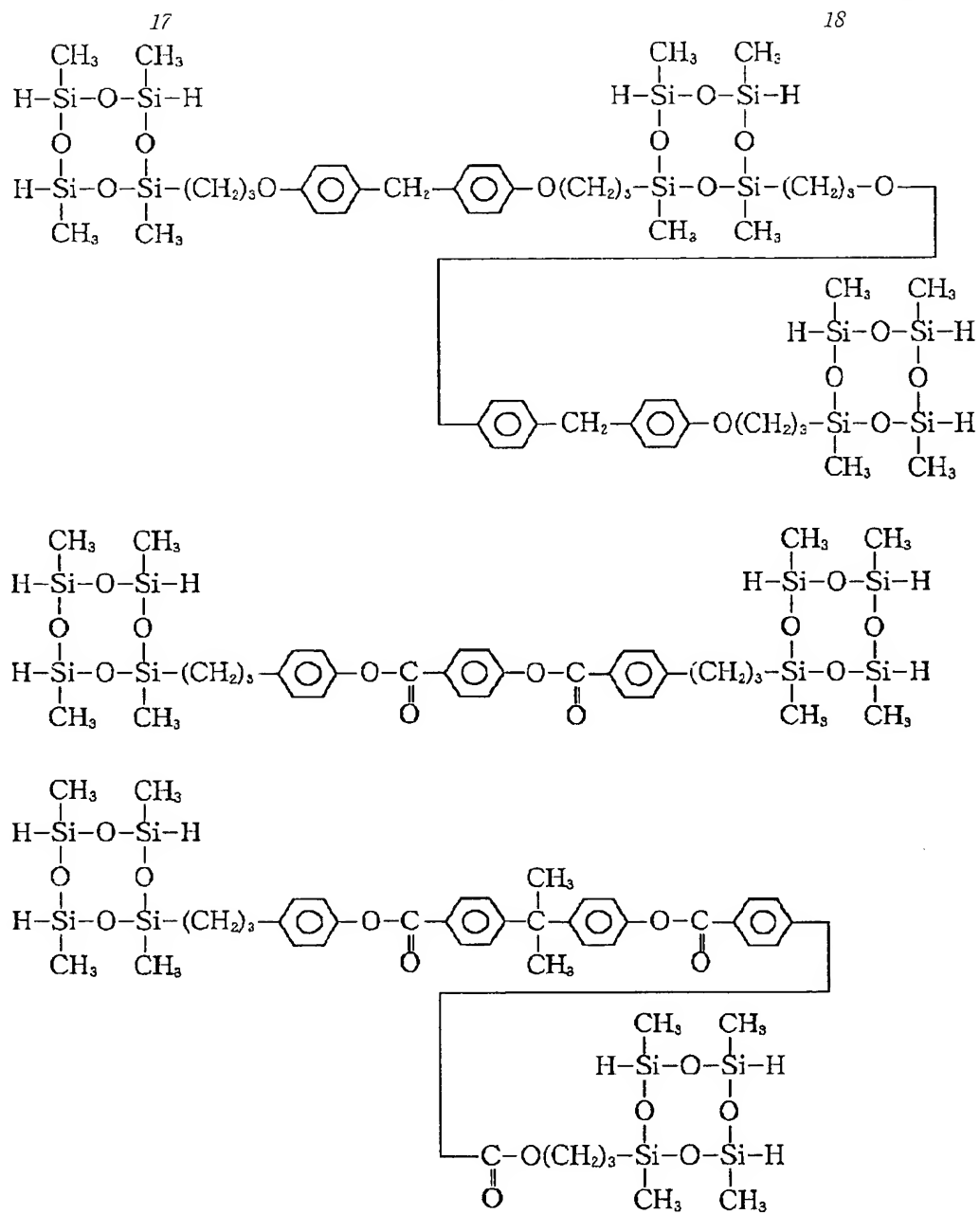
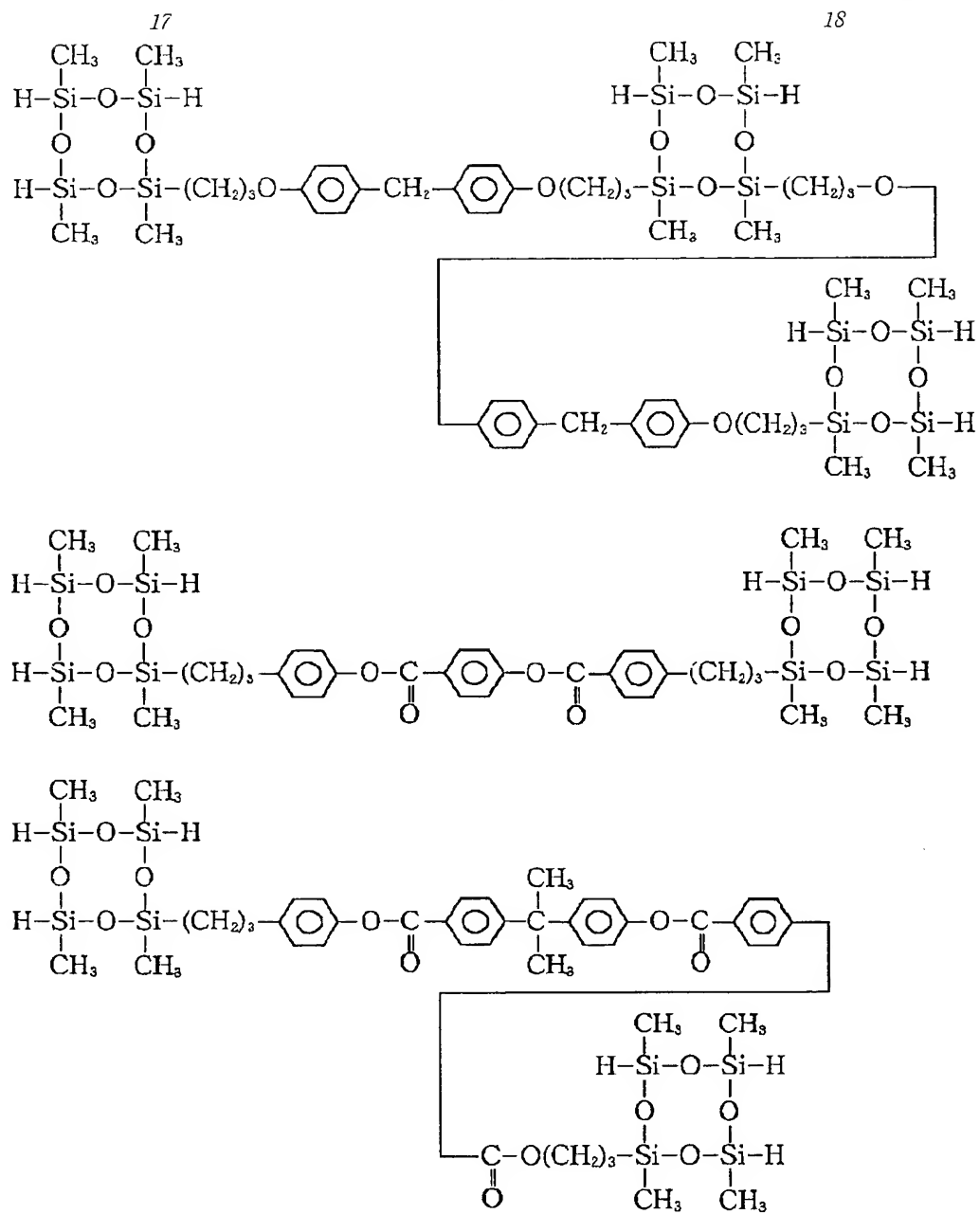
【化7】

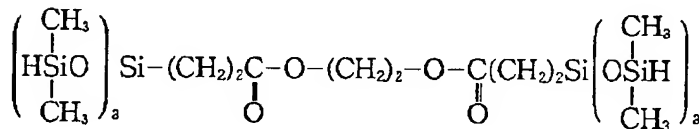
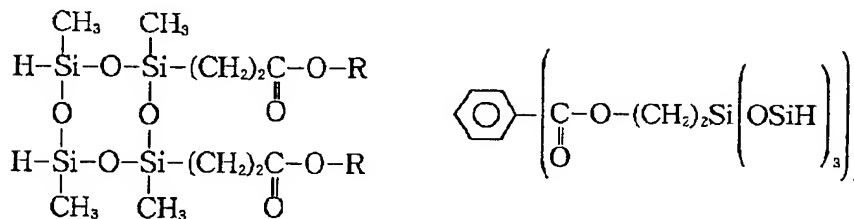
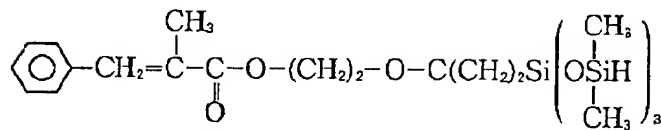
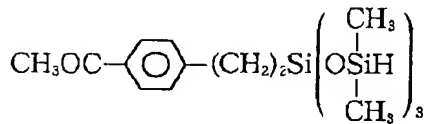
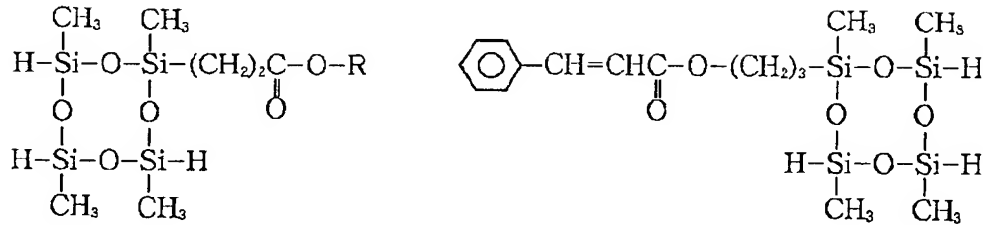
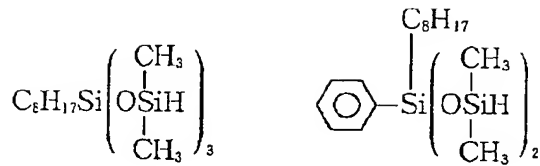


【0024】

【化8】

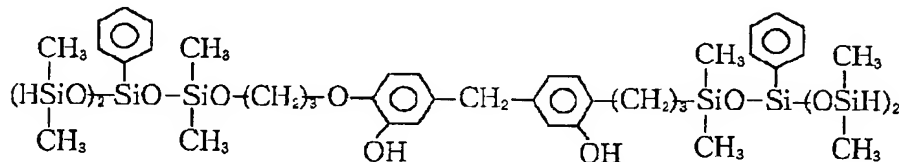






【0027】

\* \* 【化11】



【0028】上記(a)成分の配合量は適宜選定されるが、次に述べるアルケニル基含有オルガノポリシロキサン(b)成分)100重量部に対し0.01~50重量部、特に0.1~5重量部とすることが好ましい。配合量が0.01重量部より少ないと接着対象樹脂への接着性が十分でなく、50重量部より多いとシリコーンゴムの物理特性の劣化を生じたり、かえって金属にも接着してしまうという不都合が生じる場合がある。

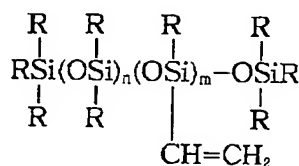
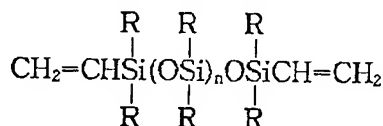
【0029】本発明の接着性シリコーンゴム組成物は、上記(a)成分を必須成分として含有する付加反応硬化

型シリコーンゴム組成物であり、(a)成分以外の成分としては付加反応硬化型シリコーンゴム組成物に通常使用される成分が配合し得る。

【0030】具体的には、付加反応硬化型のシリコーンゴム組成物の主成分として、アルケニル基含有オルガノポリシロキサン(b)成分)が配合される。この(b)成分のアルケニル基含有オルガノポリシロキサンは、通常、付加反応硬化型シリコーンゴム組成物の主原料として使用されている公知のオルガノポリシロキサンを使用でき、該オルガノポリシロキサンとしては、常温

で100cpから100,000cpの粘度を有するものが好ましい。

【0031】特に、このオルガノポリシロキサンとしては、一般式 $R_3SiO_{(4-a)/2}$ で示されるものが好適に用いられる。この式中、Rは置換又は非置換の一価炭化水素基であり、好ましくは炭素数1~8の一価炭化水素基である。具体的には、メチル、エチル、プロピル等のアルキル基、ビニル、プロペニル、ブテニル等のアルケニル基、フェニル、キシリル等のアリール基、3,3,3-トリフルオロプロピル等のハロゲン置換、シアノ基置換炭化水素基などが挙げられる。上記一価炭化水素基は互に異なっている場合であってもよいが、分子中にアルケニル基を含んでいることが必要である。この場合、\*



(Rは上記と同様の意味を示し(但し、脂肪族不飽和基は除く)、m, nは、 $m+n=100\sim5000$ 、 $n=100\sim5000$ 、 $m/(m+n)=0.001\sim0.1$ である。)

【0034】なお、このオルガノポリシロキサンは、当業者にとって公知の方法によって製造される。例えば、これらの製造方法は、オルガノシクロポリシロキサンとヘキサオルガノジシロキサンとをアルカリ又は酸触媒の存在下に平衡化反応を行うことによって得ることができる。

【0035】本発明の組成物には、更に(a)成分に加えて、付加反応硬化型シリコンゴム組成物に硬化剤として使用される通常のオルガノハイドロジェンポリシロキサンを(c)成分として配合することができる。この本発明に使用される(c)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、(b)成分と反応し、架橋剤として作用するものであり、その分子構造が上記(a)成分と相違するという点を除けば特に制限はなく、従来使用されている例えば線状、環状、分岐状構造等の各種のものが使用可能であるが、一分子中に少なくとも2個の珪素原子に直接結合した水素原子を含むものとする必要がある。この化合物の水素以外の珪素原子に結合する置換基は(b)成分のオルガノポリシロキサンにおける置換基と同様である。

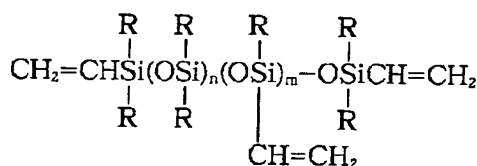
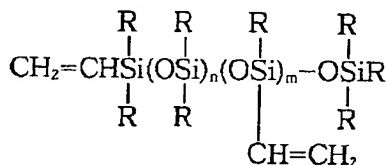
【0036】この(c)成分の添加量は、(b)成分に含まれるアルケニル基1個に対して0.4~5当量とな

\*アルケニル基の量はR中0.01~10モル%、特に0.1~1モル%であることが好ましい。なお、aは1.9~2.4の範囲であり、このオルガノポリシロキサンは直鎖状であっても、更に $RSiO_{3/2}$ 単位或いは $SiO_{4/2}$ 単位を含んだ分岐状であってもよい。珪素原子の置換基は、基本的には上記のいずれであってもよいが、アルケニル基としては好ましくはビニル基、その他の置換基としてはメチル基、フェニル基の導入が望ましい。

10 【0032】このようなオルガノポリシロキサンとしては、下記のもの为例示することができる。

【0033】

【化12】



る量であり、好ましくは0.8~2当量の範囲である。0.4当量より少ない場合は、架橋密度が低くなりすぎ硬化したシリコンゴムの耐熱性に悪影響を与える。また、5当量より多い場合には、脱水素反応による発泡の問題が生じたり、やはり耐熱性に悪影響を与えるおそれが生じる。

30 【0037】なお、このものは当業者にとって公知の製造方法によって得ることが可能である。例えば、ごく一般的な製造方法を挙げると、オクタメチルシクロテトラシロキサン及び/又はテトラメチルシクロテトラシロキサンと末端基となりうるヘキサメチルジシロキサン或いは1,1-ジヒドロ-2,2,3,3-テトラメチルジシロキサン単位を含む化合物とを硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸等の触媒の存在下に-10~+40℃程度の温度で平衡化させることによって容易に得ることができる。

40 【0038】本発明は、(d)成分として付加反応用触媒が配合される。これには白金や白金化合物、ロジウムやロジウム化合物などを挙げることができ、これらは前記した(b)成分と(c)成分との硬化付加反応(ハイドロサイレーション)を促進させるための触媒として使用されるものであるが、これは当業者において公知とされるものでよい。従って、これには白金ブラック、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール変性物、塩化白金酸とオレフィン、アルデヒド、ビニルシロキサン又はアセチレンアルコール類等との錯体やロジウム錯体などが例示

される。なお、この添加量は希望する硬化速度に応じて適宜増減すればよいが、通常は全成分の合計に対して白金量で0.1~1000ppm、好ましくは1~200ppmの範囲とすればよい。

【0039】本発明の組成物は、以上の(a)~(d)成分以外にこのシリコーンゴム組成物に強度を付与することが必要な場合には、比表面積が50m<sup>2</sup>/g以上である微粉状シリカを添加することが有効である。このような材料の例示としては、親水性のシリカとして、Aerosil 130, 200, 300 (日本アエロジル社、Degussa社製)、Cabosil MS-5, MS-7 (Cabot社製)、Rheorosil QS-102, 103 (徳山曹達社製)、Nipsil LP (日本シリカ社製)等が挙げられる。また、疎水性シリカとしては、Aerosil R-812, R-812S, R-972, R-974 (Degussa社製)、Rheorosil MT-10 (徳山曹達社製)、Nipsil SSシリーズ (日本シリカ社製)等が挙げられる。

【0040】これらの材料を実用に応用するため、硬化時間の調整を行う必要がある場合には、制御剤としてビニルシクロテトラシロキサンのようなビニル基含有オルガノポリシロキサン、トリアリルイソシアヌレート、アルキルマレエート、アセチレンアルコール類及びそのシラン、シロキサン変性物、ハイドロパーオキシド、テトラメチルエチレンジアミン、ベンゾトリアゾール及びこれらの混合物からなる群から選んだ化合物など、或いは上記白金族化合物を有機樹脂、シリコーン樹脂等に包含させたものを使用しても差し支えない。

【0041】更に、石英粉末、珪藻土、炭酸カルシウム等の非補強性の充填剤、コバルトブルー等の無機顔料、有機染料などの着色剤、酸化セリウム、炭酸亜鉛、炭酸マンガ、ベンガラ、酸化チタン、カーボンブラック等の耐熱性、難燃性向上剤などの添加も可能である。

【0042】本発明の組成物は、有機樹脂、特に熱可塑性樹脂と接着してこれとの一体成形物を得るのに有効に用いられるが、ここで、接着対象物として用いられる熱可塑性樹脂としては、一般に用いられているポリプロピレン、ポリエチレン、ABS樹脂、ナイロン、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリエチレンテレフタレート、アクリル樹脂、ポリアセタール樹脂、その他エンジニアリングプラスチックであるポリアリレート、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、液晶ポリマー等が挙げられる。

【0043】本発明のシリコーン組成物は、接着対象樹脂への接着性付与成分〔(d)成分〕の濡れ性等により接着性付与成分の選択を考慮すれば、これらの接着性付与成分が珪素原子に直結した水素原子以外には官能基成

分がないにも拘らず、熱可塑性樹脂への接着性が良好であるばかりでなく、金型など金属への接着性を抑制し、従来不可能と考えられていた有機樹脂への選択接着性を達成することが可能となる。

【0044】なお、接着対象となる熱可塑性樹脂は通常の樹脂無垢材でも接着性良好であるが、ガラス繊維補強材、シリカ補強材、その他無機補強材等を充填したものが接着信頼性においてより有効である。ここでガラス繊維としては、通常の樹脂補強材として使用されているものでよい。またシリカ補強材としては結晶性及び無定型のシリカ粉末等が挙げられ、更にその他の無機補強材としては、黄銅繊維、ニッケル繊維、ステンレス繊維、アルミニウム繊維等の金属繊維、カーボン粉末、グラファイト粉末、アルミニウム粉末、銅粉末、ニッケル粉末等の金属粉末、マイカ、タルク、クレイ、カオリン、水酸化アルミニウム、炭化珪素ウイスキー、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム等が挙げられる。

【0045】更に、これらの充填物が不飽和基を含有する物質(例えばビニル基含有シラザン、シロキサシラザン、ビニルアルコキシシラン、ビニル基含有シリコーンレジン等)で処理された場合には、更に接着性が向上する。また、不飽和基を含有する成分を接着対象熱可塑性樹脂に導入、或いは添加することも接着性向上に有効な手段である。これらの不飽和基含有化合物を熱可塑性樹脂に混合導入する場合には、接着時不飽和基が残存していることが必要であり、特開昭63-183843号の如く脂肪族不飽和基と珪素原子結合加水分解性基を有する化合物をオレフィン樹脂にグラフトし、実質的に不飽和基が消費されているような場合にはその効果が殆んど見出し出されなくなる。

【0046】この不飽和基を含有する化合物を接着対象熱可塑性樹脂に導入或いは添加し、変性した化合物の具体例としては、例えば末端がビニル基、アリル基又はメタクリル基等の脂肪族不飽和基で変性されたポリカーボネート樹脂、特開平2-269110号に開示されたような側鎖が脂肪族不飽和基で変性されたポリエチレンもしくはポリプロピレン、側鎖がアリルエステル基又はビニルジメチルシリル基で変性されたアクリル樹脂、窒素原子に脂肪族不飽和基が置換されたポリアミド樹脂等が挙げられる。トリアリルイソシアヌレートやトリメリット酸トリアリル、不飽和基含有ポリブタジエンオリゴマー、上記不飽和基含有化合物のオリゴマー、不飽和基含有シリコーンレジンもしくはポリマー等の不飽和基含有化合物を各樹脂に混練分散したものも好適に用いられる。

【0047】

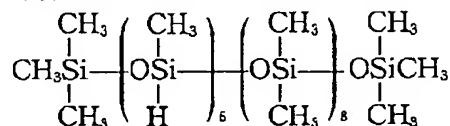
【発明の効果】本発明の接着性シリコーンゴム組成物は、有機樹脂に対し優れた接着性を有しながら、金属に対しては接着し難く、このため金型を用いてシリコーンゴムと有機樹脂との一体複合体を製造する場合などに有

効である。

【0048】

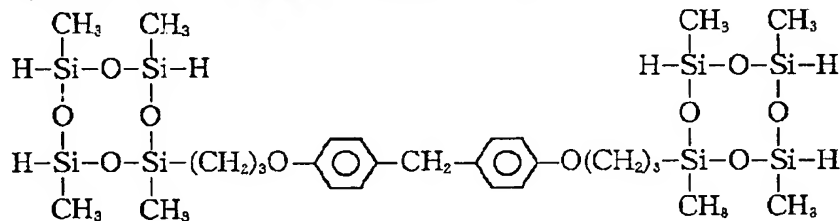
【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0049】〔実施例1～4〕両末端がジメチルビニルシリル基で封鎖された25℃での粘度が10,000センチポイズであるジメチルシロキサンポリマー100重量部、比表面積が300cm<sup>2</sup>/gである煙霧質シリカ40重量部、ヘキサメチルジシラザン8重量部、水1重量部をニーダーに仕込み、常温で1時間攪拌混合を行った後、150℃に昇温し、2時間保温混合を行った。その後、混合物を常温迄冷却し、これに両末端がジメチルビニルシリル基で封鎖された25℃での粘度が10,0\*

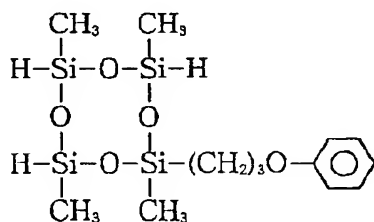


この組成物(I)を120℃/10分の硬化条件でプレスにてシートを作成した際の機械特性は以下の通りであった。硬さ(JIS A)40;伸び500%;引張り強さ100kgf/cm<sup>2</sup>;引裂き強さ35kgf/cm

【0051】次に、組成物(S)100重量部に下記式※



... (ii)



... (iii)

【0053】上記4種のシリコンゴム組成物を用いて以下の実験を行った。

#### 実験1

熱可塑性樹脂用射出成形機にポリエーテルエーテルケトン樹脂(PEEK)を投入し、360℃で可塑化した後、多数個取りシート型金型キャビティに射出し、厚み2mm×幅25mm×長さ100mmのシートを数枚得た。なお、射出条件は、射出時間15秒、冷却時間10秒、射出圧力1200kg/cm<sup>2</sup>、型締圧力35ton、キャビティ温度170℃であった。

\*00センチポイズであるジメチルシロキサンポリマーを更に20重量部及び式(i)で表わされる常温での粘度が約10センチポイズであるメチルヒドロジェンポリシロキサンを3重量部、珪素原子に直結したビニル基を5モル%含有する常温での粘度が1,000センチポイズであるビニルメチルポリシロキサンを4重量部、常温における硬化までの時間を延長させるためアセチレンアルコールを0.1重量部、白金ビニルシロキサン錯体を白金原子として50ppm添加し、均一になるまでよく混合し、液状付加型シリコンゴム組成物(S)を得た。

【0050】

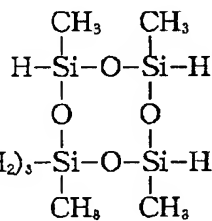
【化13】

... (i)

※(ii)又は(iii)で表わされる化合物(本発明(a)成分、接着性付与成分)をそれぞれ0.5重量部、1重量部添加し、本発明に係る4種のシリコンゴム組成物を調製した。

【0052】

【化14】



... (ii)

【0054】次に、該射出成形機にポリエーテルサルホン樹脂(PES)を投入し、可塑温度340℃、射出時間10秒、冷却時間30秒、射出圧力1250kg/cm<sup>2</sup>、型締圧力35ton、キャビティ温度140℃で同寸シートを数枚得た。

【0055】更に、該射出成形機にポリエーテルイミド樹脂(PEI)を投入し、可塑温度360℃、射出時間15秒、冷却時間30秒、射出圧力1000kg/cm<sup>2</sup>、型締圧力35ton、キャビティ温度90℃で同寸シートを数枚得た。

【0056】作成した樹脂シート、同寸のクロムメッキ金属、ニッケルメッキ金属及びアルミ合金を引っ張り剪断接着試験片作成治具に固定した。

【0057】次いで、上記シリコン組成物を同治具に適量流し込み、120℃恒温槽にて8分間加熱して硬化し、図1に示す試験片を得、これを用いて接着性を調べた。その結果を表1に示す。なお、図1において、1はPEEK、PES、PEI又は金属試片、2はシリコン組成物の硬化物(2×25×100mm)、3は接着\*

\*部分、4、5はそれぞれ支持体である。

【0058】更に、上記接着性付与成分〔ii〕及び〔iii〕と作成したポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂シートの接触角を協和界面科学(株)製自動接触角計を用いて測定した。その結果を表2に示す。

【0059】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
成分〔ii〕	0.5重量部	1重量部		
成分〔iii〕			0.5重量部	1重量部
クロムメッキ金属	剥離	剥離	剥離	剥離
ニッケルメッキ金属	剥離	剥離	剥離	剥離
アルミ合金	剥離	剥離	剥離	剥離
PEEK	接着	接着	接着	接着
PES	接着	接着	接着	接着
PEI	接着	接着	接着	接着

【0060】

【表2】

	接 触 角 $\theta$	
	成分〔ii〕	成分〔iii〕
PEEK	48.0°	28.7°
PES	49.1°	30.1°
PEI	48.2°	30.5°

【0061】実験2

熱可塑性樹脂用射出成形機に末端基アリルで変性されたポリカーボネート樹脂(PC)を投入し、290℃で可塑化した後、多数個取りシート型金型キャビティに射出し、厚み2mm×幅25mm×長さ100mmのシート

を数枚得た。なお、射出条件は、射出時間6秒、冷却時間30秒、射出圧力1000kg/cm<sup>2</sup>、型締圧力35ton、キャビティ温度100℃であった。

30 【0062】次に、作成したシート、同寸のクロムメッキ金属、ニッケルメッキ金属及びアルミ合金を引っ張り剪断接着試験片作成治具に固定し、これに上記本発明に係るシリコンゴム組成物を同治具に適量流し込み、120℃恒温槽にて8分加熱して硬化させた。このようにして得られた前記図1の試験片を用いて、接着性を調べた。その結果を表3に示す。また、前記接着成分〔ii〕及び〔iii〕と作成した変性ポリカーボネート樹脂シートの接触角を協和界面科学(株)製自動接触角計を用いて測定した。その結果を表4に示す。

40 【0063】

【表3】



	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
成 分 [ ii ]	0.5 重量部	1 重量部		
成 分 [ iii ]			0.5 重量部	1 重量部
クロムメッキ金属	剥 離	剥 離	剥 離	剥 離
ニッケルメッキ金属	剥 離	剥 離	剥 離	剥 離
アルミ合金	剥 離	剥 離	剥 離	剥 離
変 性 P C	接 着	接 着	接 着	接 着

【0064】

【表 4】

	接 触 角 $\theta$
成 分 [ii]	35.9°
成 分 [iii]	10.0°

## 【0065】実験 3

熱可塑性樹脂用射出成形機に 30 重量%ガラス繊維含有ポリブチレンテレフタレート樹脂を投入し、240℃で可塑化した後、多数個取りシート型金型キャビティに射出し、厚み 2mm×幅 25mm×長さ 100mm のシートを数枚得た。なお、射出条件は、射出時間 15 秒、冷却時間 10 秒、射出圧力 750 kg/cm<sup>2</sup>、型締圧力 35 t on、キャビティ温度 60℃であった。

【0066】次に、該射出成形機に 10 重量%ガラス繊維含有ポリカーボネート樹脂を投入し、可塑温度 290℃、射出時間 10 秒、冷却時間 30 秒、射出圧力 1000 kg/cm<sup>2</sup>、型締圧力 35 t on、キャビティ温度

100℃で同寸シートを数枚得た。

【0067】更に、該射出成形機に 15 重量%ガラス繊維含有 ABS 樹脂を投入し、可塑温度 220℃、射出時間 15 秒、冷却時間 30 秒、射出圧力 800 kg/cm<sup>2</sup>、型締圧力 35 t on、キャビティ温度 50℃で同寸シートを数枚得た。

【0068】作成した樹脂シート、同寸のクロムメッキ金属、ニッケルメッキ金属及びアルミ合金を引っ張り剪断接着試験片作成治具に固定し、上記本発明に係るシリコーンゴム組成物を同治具に適量流し込み、120℃恒温槽にて 8 分加熱して硬化させた。このようにして得られた前記図 1 の試験片を用いて、接着性を調べた。その結果を表 5 に示す。また、前記接着性付与成分 [i i] 及び [i i i] と作成したガラス繊維強化ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ABS 樹脂シートの接触角を協和界面科学 (株) 製自動接触角計を用いて測定した。その結果を表 6 に示す。

【0069】

【表 5】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
成 分 [ ii ]	0.5重量部	1重量部		
成 分 [ iii ]			0.5重量部	1重量部
クロムメッキ金属	剥 離	剥 離	剥 離	剥 離
ニッケルメッキ金属	剥 離	剥 離	剥 離	剥 離
ア ル ミ 合 金	剥 離	剥 離	剥 離	剥 離
ガラス繊維強化				
PBT	接 着	接 着	接 着	接 着
PC	接 着	接 着	接 着	接 着
ABS	接 着	接 着	接 着	接 着

PBT : ポリブチレンテレフタレート樹脂

PC : ポリカーボネート樹脂

ABS : アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂

【0070】

【表6】

	接 触 角 $\theta$	
	成 分 [ ii ]	成 分 [ iii ]
ガラス繊維強化		
PBT	40.3°	18.7°
PC	39.1°	20.1°
ABS	38.3°	20.5°

【0071】実験4

未強化ポリカーボネート樹脂100重量部にビニル基含有シラザン処理したシリカを5重量部又は10重量部添加し、ストランド押し出し機能付きニーダーで270℃、10分混合した。混合した樹脂を押し出し、ストランドを回転カッターでペレット化した。

【0072】次に、熱可塑性樹脂用射出成形機にシリカ

充填ポリカーボネート樹脂を投入し、290℃で可塑化した後、多数個取りシート型金型キャビティに射出し、厚み2mm×幅25mm×長さ100mmのシートを数枚得た。なお、射出条件は、射出時間6秒、冷却時間30秒、射出圧力1000kg/cm<sup>2</sup>、型締圧力35ton、キャビティ温度100℃であった。

30 【0073】次に、作成したシート、同寸のクロムメッキ金属、ニッケルメッキ金属及びアルミ合金を引っ張り剪断接着試験片作成治具に固定し、上記本発明に係るシリコーンゴム組成物を同治具に適量流し込み、120℃恒温槽にて8分加熱して硬化させた。このようにして得られた前記図1の試験片を用いて、接着性を調べた。その結果を表7に示す。また、前記接着性付与成分 [ i ] 及び [ i i i ] と作成したシリカ充填ポリカーボネート樹脂シートの接触角を協和界面科学(株)製自動接触角計を用いて測定した。その結果を表8に示す。

40 【0074】

【表7】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
成分〔ii〕	0.5重量部	1重量部		
成分〔iii〕			0.5重量部	1重量部
クロムメッキ金属	剥離	剥離	剥離	剥離
ニッケルメッキ金属	剥離	剥離	剥離	剥離
アルミ合金	剥離	剥離	剥離	剥離
シリカ充填PC	接着	接着	接着	接着
5重量部	接着	接着	接着	接着
10重量部	接着	接着	接着	接着

【0075】

\* \* 【表8】

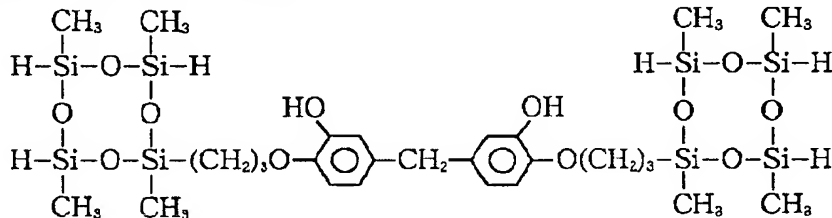
	接 触 角 $\theta$	
	シリカ充填PC (5重量部)	シリカ充填PC (10重量部)
成分〔ii〕	25.9°	36.0°
成分〔iii〕	20.0°	29.2°

【0076】〔実施例5、6〕実施例1～4で示した組成物(S)100重量部に下記式(iv)で示される化合物(本発明(a)成分、接着性付与成分)を0.5重量部、1重量部添加し、本発明に係る2種のシリコーン※

※ゴム組成物を得た。

【0077】

【化15】



... (iv)

【0078】次に、上記2種のシリコーンゴム組成物を用いて以下の実験を行った。

#### 実験5

熱可塑性樹脂用射出成形機にナイロン66樹脂を投入し、280℃で可塑化した後、多数個取りシート金型キャビティに射出した。射出条件は射出時間6秒、冷却時間20秒、射出圧力800kg/cm<sup>2</sup>、型締圧力3510N、キャビティ温度80℃であり、厚み2mm×幅25mm×長さ100mmのシートを数枚得た。

40

【0079】次に、作成したシート、同寸のクロムメッ

キ金属、ニッケルメッキ金属及びアルミ合金を引っ張り剪断接着試験片作成治具に固定し、上記シリコーンゴム組成物を同治具に適量流し込み、120℃恒温槽にて8分加熱して硬化させた。このようにして得られた図1の試験片を用いて、接着性を調べた。その結果を表9に示す。また、前記接着性付与成分〔iv〕とナイロン66樹脂シートの接触角を協和界面科学(株)製自動接触角計を用いて測定した。その結果を表10に示す。

【0080】

【表9】

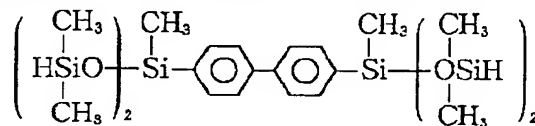
	実施例5	実施例6
成 分 [ iv ]	0.5 重量部	1 重量部
クロムメッキ金属	剥 離	剥 離
ニッケルメッキ金属	剥 離	剥 離
ア ル ミ 合 金	剥 離	剥 離
ガラス繊維強化 ポリプロピレン	接 着	接 着

【0081】

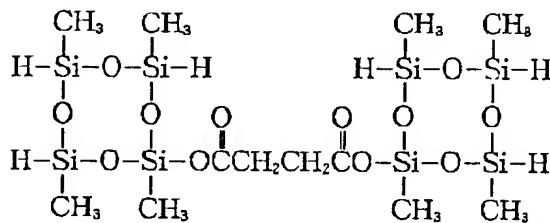
【表10】

	接 触 角 $\theta$
成 分 [iv]	25.0°

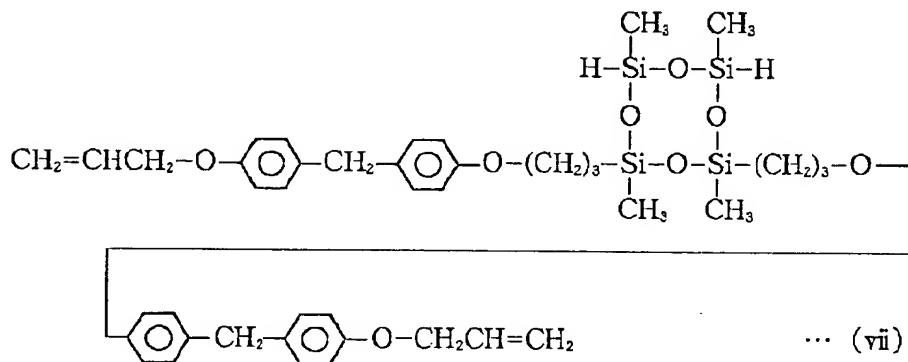
【0082】 【実施例7～12】 実施例1～4で示した\*20



... (v)



... (vi)



... (vii)

【0084】次に、上記のシリコンゴム組成物を用いて以下の実験を行った。

#### 実験6

熱可塑性樹脂用射出成形機に30重量%のガラス繊維含有ナイロン66樹脂を投入し、270℃で可塑化した後、多数個取りシート金型キャビティに射出した。射出条件は射出時間15秒、冷却時間10秒、射出圧力800 kg/cm<sup>2</sup>、型締圧力35 t on、キャビティ温度

80℃であり、厚み2 mm×幅25 mm×長さ100 mmのシートを数枚得た。

【0085】また、該射出成形機に30重量%のガラス繊維含有ポリエチレンテレフタレート樹脂を投入し、可塑温度270℃、射出時間10秒、冷却時間30秒、射出圧力600 kg/cm<sup>2</sup>、型締圧力35 t on、キャビティ温度100℃で同寸シートを数枚得た。

【0086】更に、該射出成形機に20重量%のガラス

繊維含有ポリフェニレンオキシド樹脂を投入し、可塑温度 270℃、射出時間 10 秒、冷却時間 30 秒、射出圧力 1000 kg/cm<sup>2</sup>、型締圧力 35 t on、キャビティ温度 100℃で同寸シートを数枚得た。

【0087】作成した樹脂シート、同寸のクロムメッキ金属、ニッケルメッキ金属及びアルミ合金を引っ張り剪断接着試験片作成治具に固定し、上記シリコンゴム組\*

\* 成物を同治具に適量流し込み、120℃恒温槽にて8分加熱して硬化させた。このようにして得られた図1の試験片を用いて、接着性を調べた。その結果を表1に示す。

【0088】

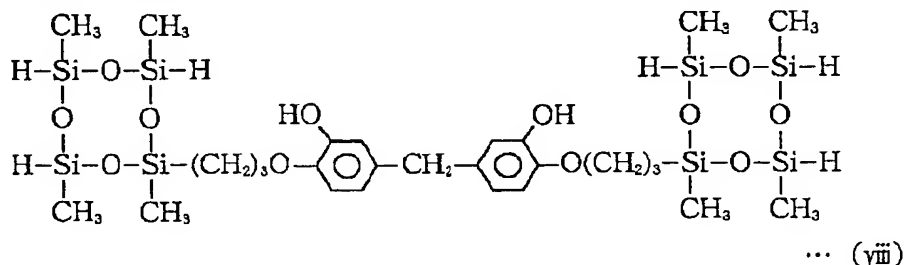
【表 1 1】

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
成 分〔v〕	0.5 重量部	1 重量部				
成 分〔vi〕			0.5 重量部	1 重量部		
成 分〔vii〕					0.5 重量部	1 重量部
クロムメッキ 金 属	剥 離	剥 離	剥 離	剥 離	剥 離	剥 離
ニッケルメッキ 金 属	剥 離	剥 離	剥 離	剥 離	剥 離	剥 離
アルミ合金	剥 離	剥 離	剥 離	剥 離	剥 離	剥 離
ガラス繊維強化						
ナイロン66	接 着	接 着	接 着	接 着	接 着	接 着
PET	接 着	接 着	接 着	接 着	接 着	接 着
PPO	接 着	接 着	接 着	接 着	接 着	接 着

【0089】〔比較例 1, 2〕実施例 1～4 で示した組 ※ゴム組成物を得た。

成物 (S) 100重量部に下記式 (v i i i) で示され 30 【0090】

る化合物を 0.5 重量部、1 重量部添加し、シリコーン※ 【化 17】



【0091】次に、上記実施例と同様にして作成したポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂シートを引っ張り剪断接着試験片作成治具に固定し、これに上記シリコンゴム組成物を同治具に適量流し込み、120℃恒温槽にて8分加熱して硬化させた。このようにして得られた前記図1の試験片を用いて、接着性を調べた。その結果、各々、シリコンゴムと樹脂は容易に剥離した。

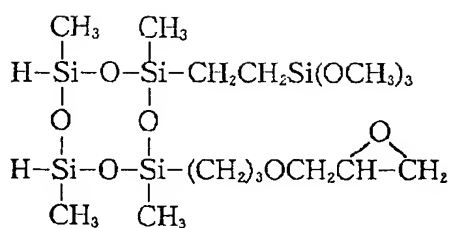
【0092】また、上式で示される化合物とポリエーテ

40 ルーエテル樹脂、ポリルーエテルサルホン樹脂、ポリルーエテルイミド樹脂シートの接触角は、それぞれ 75.0°、72.5°、78.0° であった。

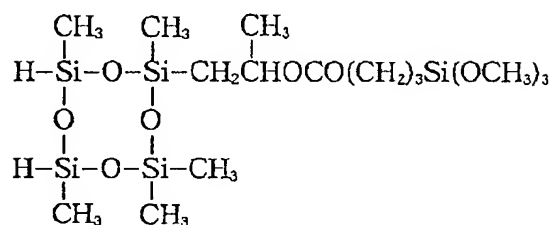
【0093】〔比較例3〕実施例1～4で示した組成物（S）100重量部に下記式（ix）及び（x）で示される化合物をそれぞれ2重量部添加し、シリコーンゴム組成物を得た。

【 0 0 9 4 】

【化 18】



... (ix)



... (x)

【0095】一方、熱可塑性樹脂用射出成形機に特開平 2-269110号公報に示されたようにジエン化合物で1.5モル%変性されたポリプロピレン樹脂を投入し、200℃で可塑化した後、多数個取りシート型金型キャビティに射出し、厚み2mm×幅25mm×長さ100mmのシートを数枚得た。なお、射出条件は、射出時間6秒、冷却時間30秒、射出圧力1000kg/cm<sup>2</sup>、型締圧力35ton、キャビティ温度60℃であった。

【0096】次に、作成したシート、同寸のクロムメッキ金属、ニッケルメッキ金属及びアルミ合金を引っ張り\*

\*剪断接着試験片作成治具に固定し、上記シリコンゴム組成物を同治具に適量流し込み、120℃恒温槽にて8分加熱して硬化させた。このようにして得られた図1の試験片を用いて、接着性を調べた。その結果を表12に示す。また、上記接着成分〔ix〕及び〔x〕と作成した変性ポリプロピレン樹脂シートの接触角を協和界面科学(株)製自動接触角計を用いて測定した。その結果を表13に示す。

【0097】

【表12】

	比 較 例 3
変 性 P P	接 着
クロムメッキ金属	接 着
ニッケルメッキ金属	接 着
アルミ合金	接 着

【0098】

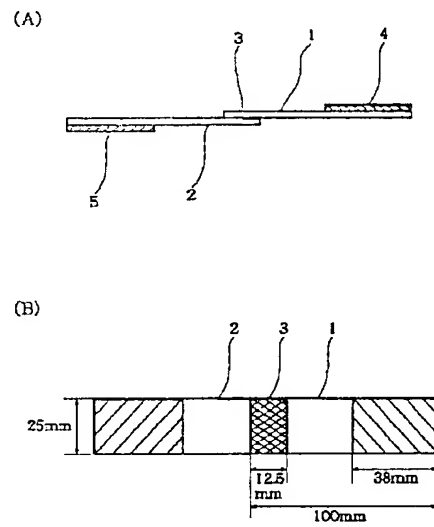
【表13】

	接 触 角 θ
成 分〔ix〕	24.1°
成 分〔x〕	15.0°

【図面の簡単な説明】

【図1】接着試験片を示し、(A)は正面図、(B)は平面図である。

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 松田 晃  
群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地10  
信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内